

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-097633

(43)Date of publication of application : 01.08.1979

(51)Int.Cl.

C09D 5/00

C08F220/16

C08J 7/04

(21)Application number : 53-004079

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.1978

(72)Inventor : KAMATA KAZUMASA

KUSHI KENJI

SASAKI ISAO

(54) COATING COMPOSITION AND PREPARATION OF SYNTHETIC RESIN MOLDING ARTICLES COATED WITH SAID COMPOSITION AND HAVING IMPROVED WEAR RESISTANCE AND SMOOTHNESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a coating composition giving a coating film having excellent wear resistance and smoothness by light irradiation in air, by compounding a specific polyfunctional monomer, difunctional monomer, etc. with an organic solvent and a photosensitizer.

CONSTITUTION: A coating composition comprising (A) 5 W 90 parts by weight of a monomer mixture consisting of (a) 30 W 90 parts by weight of a polyfunctional monomer of polypentaerythritol poly(meth)-acrylate I[at least three of X members are II (R is H or CH₃) and the residual members are hydroxyl groups ; n is 1 W 5], (b) 0 W 60 parts by weight of a difunctional monomer III(R₁ is H or CH₃ ; X₁-n are ≤ 6C alkylene or its derivative substituted with a hydroxyl group), and (c) 5 W 70 parts by weight of a monomer having not more than two groups II in the molecule, a boiling point of ≥ 150° C under normal pressure and a viscosity of ≤ 20 cps at 20° C, (B) 95 W 10 parts by weight of one or more organic solvents and (C) a photosensitizer (0 W 10 parts by weight on the basis of 100 parts by weight of (A) + (B)).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-97633

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和54年(1979)8月1日
 C 09 D 5/00 1 0 2 24(3) D 6 7167-4 J
 C 08 F 220/16 26(3) C 162.11 6358-4 J 発明の数 2
 C 08 J 7/04 7415-4 F 審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑭被覆材組成物およびそれを用いた耐摩耗性、
 平滑性の改良された合成樹脂成形品の製造方
 法

⑦発明者 串憲治
 大竹市黒川3丁目2の1
 同 笹木勲
 大竹市黒川3丁目2の6
 ⑪出願人 三菱レイヨン株式会社
 東京都中央区京橋二丁目3番19
 号
 ⑭代理人 弁理士 吉沢敏夫

②特 願 昭53-4079

②出 願 昭53(1978)1月18日

⑦発明者 釜田和正
 大竹市黒川3丁目3の2の401

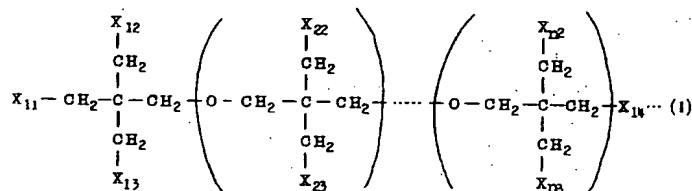
明 細 書

1. 発明の名称

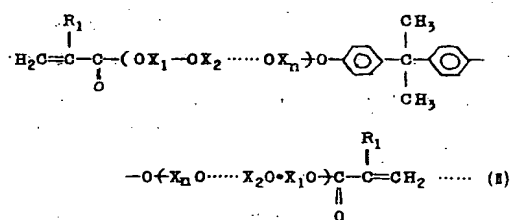
被覆材組成物およびそれを用いた耐摩耗性、
 平滑性の改良された合成樹脂成形品の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 次の一般式



(式中 X_{11} , X_{12} , X_{13} , X_{22} , X_{23} , ..., X_{n2} , X_{n3} , X_{14} の
 内少なくとも3個は $CH_2=CR-COO-$ 基で、 R は
 $-OH$ 基である。また n は1~5の整数である。
 R は水素またはメチル基を表わす。)で示さ
 れる1分子中に3個以上の(メタ)アクリロ
 イルオキシ基を有するポリペンタエリスリト
 ールポリ(メタ)アクリレートが多官能単量
 体(a)30~95重量部と下記の一般式



(式中 R_1 は水素又はメチル基, X_1, X_2, \dots, X_n
 は炭素数6以下の同じもしくは異なるアルキ
 レン基またはその水素原子1個が水酸基で置
 換された構造のものであり、 n は0~5の整
 数である。)で示される2官能単量体(b)0~
 60重量部と1分子中に2個以下の(メタ)ア
 クリロイルオキシ基を有し、常圧での沸点が
 150℃以上で、かつ200℃での粘度が20センチ
 ポイズ以下の単量体(c)5~70重量部とからな
 る単量体混合物(A)(合計100重量部)5~90
 重量部と、該単量体混合物(A)と混合して均一
 な溶液を形成する少なくとも1種の有機溶剤
 (b)95~10重量部と光増感剤(c)0~10重量部
 (前記単量体混合物(A)と有機溶剤(b)との合計
 100重量部に対して)とよりなり、空气中で

(2) 多官能単量体がペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の被覆材組成物。

(3) 1分子中に2個以下の（メタ）アクリロイルオキシ基を有し、常圧での沸点が150℃以上で、かつ20℃での粘度が20センチポイズ以下の単量体が、分子中の側鎖または2個の（メタ）アクリロイルオキシ間に水酸基および／または環状エーテル結合および／または鎖状エーテル結合を有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の被覆

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O X}_1-\text{O X}_2 \cdots \text{O X}_n-\text{O}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle -\text{C}\left(\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

$$-\text{O}-\langle \text{X}_m\text{O} \cdots \text{X}_2\text{O}-\text{X}_1\text{O} \rangle -\text{C}(=\text{O})=\text{CH}_2 \cdots (\text{II})$$
$$\begin{array}{ccccccc}
 & X_{12} & & X_{22} & & X_{n2} & \\
 & | & & | & & | & \\
 X_{11}-CH_2-C-CH_2 & (& -O-CH_2-C-CH_2 &) & \cdots & -O-CH_2-C-CH_2 &) & X_{n1} \cdots (1) \\
 & | & & | & & | & \\
 & CH_2 & & CH_2 & & CH_2 & \\
 & | & & | & & | & \\
 & X_{13} & & X_{23} & & X_{n3} &
 \end{array}$$

(9) 被覆材組成物を合成樹脂の表面に塗布した後、塗布した被覆材中に含まれる有機溶剤の50重量%以上を揮発逃散させた後、活性エネルギー線を照射することを特徴とする特許請求の範囲第(8)項記載の耐摩耗性、表面平滑性に優れた合成樹脂成形品の製造方法。

00 合成樹脂成形品がメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする特許

請求の範囲第(8)項記載の耐摩耗性、表面滑性に優れた合成樹脂成形品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は空気雰囲気下で活性エネルギー線照射により、耐摩耗性、表面平滑性、可撓性、耐熱性、耐溶剤性、耐久性ならびに基材との密着性に優れた架橋硬化被膜を形成しうる被覆材組成物ならびにこれを用いて耐摩耗性および平滑性の改良された合成樹脂成形品の製造方法に関する。

ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合樹脂(A B樹脂)、ポリ塩化ビニル樹脂、アセテート樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂(A B B樹脂)、ポリエステル樹脂などから製造された合成樹脂成形品はガラス製品に比較して軽量で耐衝撃性に優れているばかりでなく、安価で成形加工が容易であるなど種々の利点を有しており、有機板ガラス、照

例えば、1分子中に重合性のエチレン性不飽和基を2個以上を有する多官能のアクリレートあるいはメタアクリレート単量体を架橋硬化被覆材として合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射して合成樹脂成形品の表面でラジカル重合によつて架橋硬化被膜を形成させる方法がある。

従来このような多官能の(メタ)アクリレート(アクリレート又はメタアクリレートの意、以下同じ)単量体は活性エネルギー線照射による重合活性が優れているので、速乾性のインキ用素材として、米国特許第3661614号、同第3551311号、同第3551246号、あるいは英国特許第1198259号明細書などに提案されており、又これら多官能の(メタ)アクリレート単量体を合成樹脂成形品の表面改質材としての応用に関しては、米国特許第3552986号、同第2413973号、あるいは同第3770490号明細書などに提案されている。

一方、本出願人らも早くより多官能の(メタ)アクリレート単量体が活性エネルギー線

特開昭54-97633(3)
明器具カバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、反射鏡、鏡などの光学的用途、看板、ディスプレイなどの装飾的用途あるいはネームプレート、ダストカバーケース、自動車部品など多くの分野でその用途開発が進められている。

しかしこれらの合成樹脂成形品はその表面の耐摩耗性が不足しているため成形品の輸送中、部品の取付時あるいは使用中に他の物体との接触、衝撃、引つかきなどの作用によつて表面が損傷を受け製品歩留を低下させたり、美観がそこなわれたりする。特に成形品の用途がカメラ、虫メガネなどの光学用レンズ、ファッショングラス、サングラス、矯正用レンズなどの眼鏡用レンズあるいは窓ガラス、装飾用のケース、カバー、時計用レンズ、反射鏡、鏡などの場合には、その表面に発生する損傷はその商品価値を著しく低下させたり、短時間で使用不能となるので表面の耐摩耗性を改良することが強く要求されている。

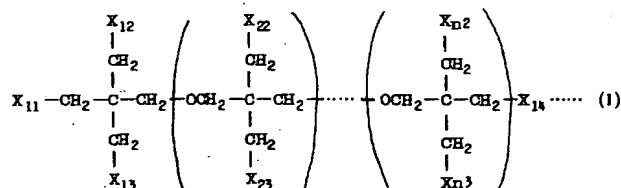
このような合成樹脂成形品の欠点を改良する方法が従来より種々検討されてきており、

照射による架橋硬化重合性に優れ、かつそれが合成樹脂成形品の表面の耐摩耗性を改良しうる架橋硬化膜形成用素材として有効であることを見出し多くの提案を行なつてきた(特公昭48-42211号、同49-12886号、同49-22951号、同49-14859号、同49-22952号公報)。

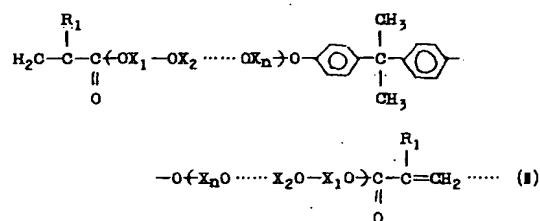
これら多官能の(メタ)アクリレート単量体を架橋硬化性被覆材として合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射して合成樹脂成形品の表面に架橋硬化被膜を形成させる方法は、熱硬化型の被覆材を用いて、加熱処理によつて架橋硬化被膜を形成させる方法に比べ、被覆材の貯蔵安定性も良く、活性エネルギー線を照射して重合架橋硬化せしめるので、常温で分あるいは秒オーダーの短時間で架橋硬化被膜を形成させることができ、生産性の面でも優れており、かつ性能的にも耐摩耗性に優れ、硬化膜の経時変化もなく、耐水性、耐候性ならびに基材との初期密着性に優れるなど多くの利点を有している。

しかし反面次のような問題点があることも

判明している。先ずその第1点は合成樹脂成形品の表面に被覆材を塗布した後、これに活性エネルギー線を照射して架橋硬化被膜を形成させる際、窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行なわないと、架橋硬化反応が空気中の酸素によつて抑制されるため、十分な耐摩耗性を有する架橋硬化被膜が形成されないことである。これは実用上極めて重要な問題であり、工程作業が煩雑になるばかりでなく、雰囲気中の酸素濃度を低い状態で常時一定に保つことが困難なため、性能にバラッキを生じ製品歩留を低下させたり、コストアップの原因ともなる。第2点は多官能(メタ)アクリレート単量体は常温では高粘度のものが多く、しかも耐摩耗性の改良に対して有効なもの程高粘度となり、塗布作業性が悪く被覆材の塗布方法が限定されるばかりでなく、架橋硬化被膜の表面平滑性が十分でなかつたり、膜厚コントロールが困難であるなどの作業上問題があり、その他基材との密着性、耐摩耗性、表面平滑性、膜厚均一性に



(式中 X_{11} , X_{12} , X_{13} , X_{22} , X_{23} , \cdots , X_{n2} , X_{n3} , X_{14} の内少なくとも1個は $CH_2=CH-COO-$ 基で残りは $-OH$ 基である。 n は1~5の整数である。 R は水素またはメチル基を表わす。)で示される1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するポリペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレートの多官能単量体 (a) 30~95重量部と下記の一様式



(式中 R_1 は水素またはメチル基、 X_1 , X_2 , \cdots

特開昭54-97633(4)
優れた薄い架橋硬化被膜の形成を行うことが極めて困難である。

以上述べた如く、多官能の(メタ)アクリル単量体を被覆材として合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射して得られる表面に架橋硬化被膜を有する合成樹脂成形品は改良すべき多くの問題点を残しており、有用な利点があるにもかかわらず今だに実用化に至っていないのが現状である。

本発明者らはこのような状況に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定の成分を特定の割合に配合させた被覆材組成物を用い、かつこれを合成樹脂成形品の表面に塗布し、特定の条件で活性エネルギー線を照射して特定の厚み範囲を有する架橋硬化被膜を形成させることにより、前述の欠点が一挙に解決できることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は、次の一般式

X_n は炭素数6以下の同じもしくは異なるアルキレン基またはその水素原子1個が水酸基で置換された構造のものであり、 n は0~5の整数である。)で示される2官能単量体 (b) 0~60重量部と1分子中に2個以下の(メタ)アクリロイルオキシ基を有し常圧での沸点が150℃以上で、かつ20℃での粘度が20センチポイズ以下の単量体 (c) 5~70重量部とからなる単量体混合物 (A) (合計100重量部) 5~90重量部と、該単量体混合物 (A) と混合して均一な溶液を形成する少なくとも1種の有機溶剤 (B) 95~10重量部と光増感剤 (c) 0~10重量部 (前記単量体混合物 (A) と有機溶剤 (B) との合計100重量部に対し) とよりなり、空气中で活性エネルギー線照射により耐摩耗性および表面平滑性に優れた架橋硬化被膜を形成し得る被覆材組成物ならびにこの組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、これに活性エネルギー線を照射することによつて膜厚1~30μmの架橋硬化被膜を形成させることを特徴とする耐摩耗性の改良された合成樹脂成形品の

特開昭54—97633(5)

—OH基である。また n は1~5の整数である。
Rは水素またはメチル基を表わす。)で示されるポリペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレートの多官能単量体(a)は活性エネルギー線の照射によつて非常に良好な重合活性を有しており、まだ架橋硬化して高度の耐摩耗性を示す高度の架橋硬化重合体を形式するものである。本発明においては、上記一般式(1)で示される多官能単量体(a)を使用することにより、充分その目的を達成しうるが、とりわけペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが空气中で活性エネルギー線照射による重合活性の面、ならびに低粘度にもとづく取り扱い易さの面より特に好ましい。前記一般式(1)で示される多官能単量体(a)は1種又は2種以上混合して使用してもよい。

$$\begin{array}{ccccccc}
 & X_{12} & & X_{22} & & X_{n2} & \\
 & | & & | & & | & \\
 & CH_2 & & CH_2 & & CH_2 & \\
 X_{11}-CH_2-C-CH_2-OCH_2-C-CH_2- & \cdots & OCH_2-C-CH_2-X_{n1} & \cdots & (1) \\
 & | & & | & & | & \\
 & CH_2 & & CH_2 & & CH_2 & \\
 & | & & | & & | & \\
 & X_{13} & & X_{23} & & X_{n3} &
 \end{array}$$

に対する密着性を高めかつ活性エネルギーを照射する場合、空気硬化性を付与する単量体であつて次の一般式で示される2官能(メタ)アクリレート単量体である。

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{Ox}_1-\text{Ox}_2 \cdots \text{Ox}_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4- \\ | \\ \text{O} \end{array}$$

$$\text{O}-\text{X}_n\text{O} \cdots \text{X}_2\text{O}-\text{X}_1\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}_2 \cdots \quad (1)$$

(式中、 R_1 は水素またはメチル基、 X_1, X_2, \dots, X_n は炭素数6以下の同じもしくは異なるアルキレン基またはその水素原子1個が水酸基で置換された構造のものであり、 n は0~5の整数である)

この一般式で示される化合物においても x_n の炭素数が7個以上になつたり、 n の数が6以上の場合には架橋硬化被膜の耐摩性が劣つたり、あるいは基材との密着性が低下したりして好ましくない。より好ましい単量体としては、 x_n の炭素数が3個以下で、かつ n の数が3以下のものである。

上記の一般式で示される2官能単量体(b)の具体例としては、例えば2,2ビス(4アクリロキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4アクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2ビス[4アクリロキシ(2ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2ビス[4メタクリロキシ(2ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2ビス[4アクリロキシ(2ヒドロキシプロポキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2ビス[4メタクリロキシ(2ヒドロキシプロポキシエトキシ)フェニル]プロパンなどが挙げられる。これらの単量体は1種を単独で使用するこ

もでき、またその組成範囲内においては2種以上混合して使用してもよい。

一般式(II)で示されるこれら2官能単量体(b)の使用割合は、単量体混合物(A)100重量部中0~60重量部である。2官能単量体(a)の量が単量体混合物(A)中60重量部をこえる場合には架橋硬化被膜の耐摩耗性が低下するので好ましくない。

また、多官能単量体と併用して用いる1分子中に2個以下の(メタ)アクリロイルオキシ基を有し常圧での沸点が150℃以上で、かつ20℃での粘度が20センチポイズ以下の単量体(c)〔以下、単に単量体(c)と略称する〕は成形品に被覆材組成物を塗装した後、形成される塗装面を鏡面と呼ばれる非常に平滑な面を与えると共に硬化被膜に可撓性並びに基材との密着性を与えるために必要である。即ち、本発明の被覆材組成物を成形品に塗布した後、きわめて平滑性にすぐれた塗布被膜を形成させるためには、単量体混合物(A)の粘度が1000センチポイズ以下であることが望ましく、か

つ硬化した後の硬化被膜に同様な平滑性を与え、可撓性、基材との密着性を付与するために上記の如き条件をみたす単量体(c)を併用する必要がある。この単量体(c)の具体的な例としては、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレンジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサレンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヒ-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、

2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルセルビトール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどがあげられる。これらの単量体の中でも本発明の場合にはジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、1,4-

ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジブチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのように単量体の側鎖または2個の(メタ)アクリロイルオキシ間に水酸基および/または環状エーテル結合および/または鎖状エーテル結合を有する単量体が空気中での重合活性に優れているので特に好ましい。これらの単量体(C)は1種を単独で使用することもでき、またその組成範囲内において2種以上混合して使用してもよい。単量体(C)の使用割合は、単量体混合物(A)100重量中5~70重量部である。単量体(C)の量が単量体混合物(A)中5重量部未満の場合には、被覆材組成物の粘度を充分低下させることができないため、平滑な面を有する成形品は得られない。一方単量体(C)が70重量部をこえる場合には充分な耐摩耗性を有する架橋硬化被膜が得られないので好ましくない。さらに、単量体(C)の沸点が常圧において150℃よりも低い場合には、被覆材組成物を成形品表面に塗布して硬化させる際、揮発逃散して被覆材組成

の粘度上昇をもたらす、又単量体(C)の粘度が20℃で20センチポイズをこえる場合には、単量体混合物(A)の粘度を有効に下げることができないので好ましくない。

以上が本発明において使用する被覆材組成物の1成分を構成する単量体混合物(A)についての必要不可欠な構成成分であるが、もし必要があればこの構成条件が満たされる範囲内において、形成される架橋硬化被膜に制電性、防曇性あるいはその他の機能を付与する目的でこれらの単量体混合物と共重合可能でかつ活性エネルギー線で重合活性のある他の1官能のビニル系単量体の少なくとも1種を併用してもよい。

本発明の被覆材組成物を構成する単量体混合物(A)と混合して使用する有機溶剤(B)は被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布する場合の塗布作業性、均一な塗布被膜形成性あるいは貯蔵安定性に極めて好ましい効果を付与させ、また架橋硬化被膜の基材に対する密着性を飛躍的に増大させるために使用される。

本発明において、使用する有機溶剤は

- 1) 多官能の(メタ)アクリレート単量体混合物(A)と混合して均一な溶液を形成する。
- 2) 常圧での沸点が50℃以上200℃以下であること。
- 3) 常圧での粘度が10センチポイズ以下であること。
- 4) 多官能の(メタ)アクリレート単量体混合物(A)5~90重量部に対して95~10重量部(合計100重量部)の割合で使用する。

等の条件を満足する必要がある。先ず多官能の(メタ)アクリレート単量体混合物(A)と均一な溶液を形成することは第1条件であつて、例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素系の有機溶剤は均一溶液を形成しないので使用できない。第2の常圧での沸点50℃以上200℃以下の条件は合成樹脂成形品の表面に塗布した際の均一な被膜形成性あるいは表面平滑性の優れた架

橋硬化被膜を形成させるために重要でかつ必要な要件である。常圧での沸点が50℃未満の場合には被覆材組成物を塗布した後、溶剤から揮発する有機溶剤の潜熱で基材表面が冷却され、そこに空気中の水分が凝結して塗膜の表面平滑性が失われ、また200℃をこえる場合には逆に塗膜からの有機溶剤の揮発が非常に遅いため作業性に問題があることと、活性エネルギー線照射工程で残存有機溶剤の揮発逃散と重合による架橋硬化被膜の形成とのバランスがとれないため架橋硬化被膜の均一性、表面平滑性が失われたり、あるいは架橋硬化被膜中に有機溶剤が残存し被膜が白化するもので好ましくない。したがって使用する有機溶剤の沸点としては常圧で50℃以上200℃以下のものである必要があり、より好ましくは60~150℃の範囲のものである。

また、使用する有機溶剤の粘度も10センチポイズ以下であることが必要であり、10センチポイズをこえる場合には被覆材組成物の粘度が高くなり塗装性や架橋硬化被膜性能を低

下させるので好ましくない。

有機溶剤の使用量は前述の単量体混合物(A) 5~90重量部に対して95~10重量部(合計100重量部)の範囲がよく、10重量部未満の場合には、被覆材組成物の粘度が高いため塗布作業性に劣り、塗布被膜の膜厚コントロールが困難となつたり、均一な被膜形成が低下したり、更には架橋硬化被膜の基材との密着性も苛酷な条件下では低下する。一方95重量部をこえる場合には、架橋硬化被膜の膜厚コントロールが困難で表面平滑性が失われ、耐摩耗性が劣つたりして好ましくない。

架橋硬化被膜を形成させる物品によつては、架橋硬化被膜の表面平滑性の極めて高いものが要求されたり、可撓性や被膜の薄さが要求される。そのためには被覆材組成物の粘度を調整して、塗布作業性、塗布被膜の均一性を高め、膜厚コントロールを容易にすることが実用上極めて重要である。このような場合には単量体混合物中の各成分単量体の配合割合ならびに有機溶剤の使用量を調整して被覆材

の重合性単量体を有機溶剤の1種として使用することもできる。

これらの有機溶剤は基材となる合成樹脂の種類によつては、透明な目的で使用するものを塗色させたり、着色基材の染料を溶出して変色させたり、あるいは基材そのものにクラックを発生しやすくしたりする場合があるので、使用する有機溶剤の種類は表面に架橋硬化被膜を形成させる基材の種類あるいは目的に応じて適宜選択して使用することが望ましい。

本発明において被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、架橋硬化被膜を形成せしめるためには、紫外線、電子線あるいは放射線など活性エネルギー線を照射する必要がある。その中でも紫外線照射による方法は実用的な面からみて最も好ましい架橋硬化方法である。

紫外線を塗布被膜の架橋硬化エネルギー線として利用する場合には被覆材組成物中に紫外線照射によつて重合開始反応を開始しうる

特開昭54-97633(8)
組成物の粘度をコントロールし、かつ塗布被膜の形成法を目的に応じて選択する必要がある。

使用する有機溶剤の種類としては前述の条件を満足する必要がある、具体的にはエタノール、イソプロパノール、イルマルプロパノール、イソブチルアルコール、ノルマルブチルアルコールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ローブチル、プロピオン酸エチルなどの酸エステル類などがある。これらの有機溶剤は1種を単独で使用してもよく、また混合したものの沸点、成分割合が前述の要件を満たす範囲内であれば、2種以上を混合して使用してもよい。

又特定の目的がありかつ有機溶剤と同じような条件を満たし同じ効果を有するものであればメチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、スチレンなど

光増感剤を加えておく必要がある。このような光増感剤の具体例としては、たとえばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p-クロルベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノンなどのカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどの硫黄化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシドなどのパーオキシド化合物などが挙げられる。これらの光増感剤は単独で使用してもよいし2種以上組合せて用いてもよい。

これら光増感剤の被覆材組成物中への添加量は単量体混合物(A)と有機溶剤(B)の合計100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。あまり多量の

添加は架橋硬化被膜を着色させたり、耐候性の低下などを引き起こすので好ましくない。

又本発明に使用する被覆材組成物には必要に応じて帯電防止剤、界面活性剤、紫外線吸収剤あるいは貯蔵安定剤などの添加剤を適宜添加して使用することができる。

次に、上述した被覆材組成物を用いた耐摩耗性合成樹脂成形品の製造は、被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布した後、活性エネルギー線を照射することによつて製造される。

本発明において耐摩耗性合成樹脂成形品の製造に用いられる合成樹脂成形品としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を問わず各種合成樹脂成形品、例えばポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂、ポリステレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂(A B樹脂)、ポリ塩化ビニル樹脂、アセテート樹脂、A B樹脂、ポリエステル樹脂などから製造されるシート状成形品、フ

イルム状成形品、ロッド状成形品ならびに各種射出成形品などが具体例として挙げられる。これらの成形品の内でもポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂などから製造される成形品はその光学的性質、耐熱性、耐衝撃性などの特性を生かして使用される場合が多く、かつ耐摩耗性改良への要求も強いので、これらの成形品は本発明に使用される合成樹脂成形品としては特に好ましいものである。

前記した本発明に使用される各種成形品はそのままでも使用することができるが、必要があれば洗浄、エッチング、コロナ放電、活性エネルギー線照射、染色、印刷などの前処理を施したのも使用できる。

また合成樹脂成形品に対する前述した被覆材組成物の塗布方法としては刷毛塗り、流し塗り、スプレー塗布、回転塗布あるいは浸漬塗布などの方法が採用される。それぞれの方法には一長一短があり、合成樹脂成形品に対

する要求性能あるいはその使用用途によつて適宜その塗布方法も選択する必要がある。例えば目的とする合成樹脂成形品の一部分のみに耐摩耗性を付与したい場合には刷毛塗り、あるいは流し塗りが適しており、成形品の表面形状が複雑な場合にはスプレー塗布、成形品が比較的平坦で対称的な場合には回転塗布、成形品の形状がロッドあるいはシート状の場合には浸漬塗布がそれぞれ適している。

被覆材組成物の合成樹脂成形品の表面に対する塗布量としては、被覆材組成物中に含まれる単量体混合物(A)の量あるいは目的によつても異なるが、合成樹脂成形品の表面に形成される架橋硬化被膜の膜厚が1~30 μ の範囲になるように塗布する必要がある。これに対応する被覆材組成物の塗布量はおよそ15~300 μ の塗布被膜になるようにすればよい。

合成樹脂成形品の表面に形成される架橋硬化被膜の膜厚が1 μ 未満の場合には耐摩耗性に劣り、30 μ をこえる場合には硬化被膜が可撓性に劣り、クラックなどが発生しやすく

なるために成形品自体の強度低下をきたすことがあるので好ましくない。

被覆材組成物を塗布するに際しての塗布方法としては前記した如く各種方法があるが、それらのなかでも浸漬塗布方法は合成樹脂成形品の形状によつてはある程度制約される面もあるが、塗布作業工程が簡単で被覆材組成物のロスも少なく、作業性、あるいは生産性に優れている以外に再現性に優れているなどの利点がある。しかし反面浸漬塗布が可能でかつその利点を生かすためにはこれに使用する被覆材には次のような条件が満たされることが必要である。

すなわち、被覆材の粘度が低く浸漬による塗布被膜形成に優れていること、塗布被膜の膜厚コントロールが可能でかつ再現性に優れていること、被覆材の粘度の経時変化がなく貯蔵安定性に優れていることなどが要求される。

本発明に使用する被覆材組成物は、20 $\%$ でのその粘度が15センチポイズ以下の場合、

これらの要件を満足しかつ耐摩耗性、表面平滑性、膜厚均一性、可撓性、耐久性、耐水性、耐熱性、耐溶剤ならびに基材との密着性などに優れた透明な架橋硬化被膜が形成され、浸漬塗布に優れた適応性を有する被覆材である。

また表面に架橋硬化被膜を形成させた合成樹脂成形品の用途によつては、硬化被膜を形成させた後に適当な加熱下で曲げ加工を行なつたり、切断ならびに穴あけなどの切削加工を行なつたり、部品取付時にあるいは使用中に大きい変形歪み加わつたりなどの苛酷な条件にも耐えることが要求される。このような場合には、架橋硬化被膜自体の可撓性ならびに基材樹脂との密着性などの特性に優れていることが当然必要であるが、第2の因子として硬化被膜の膜厚がある。すなわち膜厚としては薄いもの程好ましいが、反面極度に薄くなると耐摩耗性が低下するのでそのバランスを考慮して、このような場合には架橋硬化被膜の膜厚が1~9 μ の範囲にあることが好ましい。

化を行なう前に特定の条件下に置いて合成樹脂成形品の表面に塗布した被覆材の被覆中に含まれる有機溶剤(B)を50重量%以上揮発させた後、活性エネルギー線を照射した方がよい。有機溶剤を50重量%以上含有した塗布被膜に活性エネルギー線を照射すると有機溶剤の種類によつては架橋硬化被膜の表面平滑性が損われたり、被膜に気泡が発生したり、あるいは架橋硬化被膜中に有機溶剤が残存したり、被膜が白化したりするなどの現象を生じ好ましくない。

塗布した被膜を架橋硬化せしめるために、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯または超高圧水銀灯などの光源から発せられる紫外線又は通常20~2000KVの電子線加速器から取り出される電子線、 α 線、 β 線、 γ 線などの放射線などの活性エネルギー線を照射しなければならない。実用性あるいは作業性からみた場合、照射線源としては紫外線が最も好ましい。

活性エネルギー線を照射する雰囲気として

従来の多官能(メタ)アクリレート単量体あるいはその混合物を架橋硬化被膜形成材として利用する技術レベルにおいては、耐摩耗性に優れたかつ表面平滑性、膜厚均一性ならびに透明性、被膜外観などに優れた上記のような薄い範囲の架橋硬化被膜を合成樹脂成形品の表面に形成させることは不可能であつた。

ところが本発明に用いられる被覆材組成物において、20%の粘度が15センチポイズ以下となるように調製された被覆材組成物を浸漬塗布法によつて合成樹脂成形品の表面に塗布し、架橋硬化せしめることにより、耐摩耗性、表面平滑性、膜厚均一性、被膜外観ならびに基材との密着性に優れた1~9 μ の薄い範囲の透明な架橋硬化被膜を形成させることが可能となつた。これは本発明の最も重要な点の1つである。

活性エネルギー線を照射する工程では、合成樹脂成形品表面に塗布された被覆材に活性化エネルギー線を照射して硬化せしめられるが、好ましくは、活性エネルギー線で架橋硬

は窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下あるいは酸素濃度を低下させた雰囲気下でも勿論さしつかえないが、本発明に係る被覆材組成物は通常の空気雰囲気下でも耐摩耗性その他の特性に優れた架橋硬化被膜を形成させることが可能である。照射雰囲気温度としては常温でもよくまた基材合成樹脂成形品に有害な変形などが生じない程度に加熱された雰囲気でもよい。

本発明の被覆材組成物ならびにそれを使用して製造される表面に架橋硬化被膜を有する合成樹脂成形品は表面平滑性と美観に優れ、かつ表面硬度ないしは耐摩耗性、耐擦傷性に極めて優れたものである。更に表面に形成された架橋硬化被膜は透明で可撓性を有する均一な被膜であり、基材との密着性は極めて優れ、苛酷な条件、環境下においても被膜の剝離、亀裂などを生じることがなく、有機窓ガラス、照明器具カバー、反射鏡、鏡、眼鏡用レンズ、サングラス用レンズ、光学用レンズなどの用途に極めて有用である。

以下実施例によつて本発明の内容を更に詳細に説明する。なお実施例中の測定評価は次のような方法で行なつた。

(1) 耐摩耗性

a) 表面硬度 …… JISK 5651-1966に準じた鉛筆硬度

b) 擦傷テスト …… $\phi 000$ のステールウールによる擦傷テスト

○ …… 軽くこすつてもその表面にほとんど傷がつかない

△ …… 軽くこするとその表面に少し傷がつく

× …… 軽くこすつてもその表面にひどく傷がつく(基材樹脂と同程度)

(2) 密着性

架橋硬化被膜に対するクロスカットセロテープ剝離テスト。すなわち被膜に1mm間かくに基材に達する被膜切断線を、縦、横それぞれに11本入れて1mm²の目数を100個つくり、その上にセロテープを貼りつけ、急激にはがす。このセロテープの操作を同一個所で3回くり返す。

(5) 面の平滑性測定

○ …… 被膜の面の平滑性は非常に良好で鏡面といえる。

△ …… 被膜の面の平滑性は良好であるが微妙な乱れがあり鏡面とはいえない。

× …… 面に乱れがあり平滑性に劣る。

実施例1

表1に示したような硬化液を調整し、これに2mmメタクリル樹脂板(三菱レイヨン製、商品名アクリライト)を浸漬して0.5cm/secの速度で板を引き上げ被膜を形成させた。そのまま10分間放置した後、被覆材組成物を塗装した板を表1に記載した雰囲気中で高圧水銀燈(岩崎電気製2KW HO-L21)の紫外線を板の両面各々20cmの距離から15秒間照射した。得られた結果を表1に示した。

本発明の被覆材組成物は表1の実験番号1および2に示す如く窒素ガスの不活性雰囲気中と変わらない架橋硬化性があることを示している。

○ …… 3回くり返しても架橋硬化被膜の剝離

目なし

△ …… 3回くり返した後の剝離目の数1~50個

× …… 3回くり返した後の剝離目の数51~100個

(3) 可撓性(最大曲げ角度)

厚さ2~3mmのシート状成形品の表面に架橋硬化被膜を形成させ、これから巾6mm長さ5cmの短冊状の試験片を切り出し、この短冊の両端から力を加えて曲げ変形を与え、被膜にクラックが発生したときの試験片の水平面からの角度を求める。これが“最大曲げ角度”でこの角度が大きい程被膜の可撓性がよい。

(4) サーマル、サイクル試験

表面に架橋硬化被膜を形成させた成形品を65℃の温水に1時間浸漬した後ただちに0℃の氷水に10分間浸漬し、つづいて80℃で1時間熱風乾燥する。これを数回くり返した後で各種試験を行なう。

表1

実験番号	被覆材の組成(重量部)		硬化雰囲気	塗布被膜の形成性	硬化被膜の平滑性	膜厚(μ)	耐摩耗性	
	単量体(μ)	有機溶剤(μ)					鉛筆硬度	擦傷テスト
1 (実施例)	2P5A 20 THF-A 10 BBE 2	2 180-ProH 60 トリエン 10	Air	良好	○	32	7H	○
2 (実施例)	2P5A 20 THF-A 10 BBE 2	・	N ₂	・	○	32	7H	○
3 (実施例)	2P5A 20 2-EHA 10 BBE 2	・	Air	・	○	29	3H	○
4 (比較例)	TMDTA 20 2-EHA 10 BBE 2	・	Air	・	未硬化	-	-	-

※1 2P5A: ジペンタエリスリトールペンタアクリレート
THF-A: テトラヒドロフランアクリレート
2-EHA: 2-エチルヘキサノアクリレート
TMDTA: トリメチロールプロパントリアクリレート
BBE: ベンジリンエチルエーテル

※2 180-ProH: イソプロピルアクリレート

また実験番号4の如く本発明以外の3官能(メタ)アクリレートを用いた場合には、空气中で架橋硬化しないことがわかる。

実施例2

表Ⅰに示すような被覆材組成物中に2mmのメタクリル樹脂板を浸漬して0.5cm/secの速度で板を引き上げ被膜を形成させた。そのまま10分間放置した後、これを空気雰囲気中で高圧水銀灯(岩崎電気2KW H0-L21型)の紫外線を板の両面各々20cmの距離から15秒間照射した。得られた結果も表Ⅰに示す。

表Ⅰから明らかなるように、本発明の被覆材組成物の条件を満たさない被覆材組成物(実験番号2, 3および4)は塗装硬化被膜面の平滑性に劣り、鏡面はえられなかつた。

表Ⅰ

実験番号	被覆材の組成(重量部)			被覆材組成物の粘度(20℃)	被膜の平滑性	被膜の鉛筆硬度	密着性	膜厚(μ)
	単量体(A)	重合体(B)	有機溶剤(C)					
1 (実験例)	2P5A 27 2EP2A 5 TEP-A 8 BEE 2	550 ¹⁾ 200 ²⁾	180- ³⁾ 50 ⁴⁾ トランスン 10	53	○	7H	○	33
2 (比較例)	2P5A 35 2EP2A 5 BEE 2	350	・	68	△	7H	○	35
3 (比較例)	2P5A 27 2EP2A 5 MMA 8 BEE 2	400	・	47	△	7H	○	31
4 (比較例)	2P5A 27 2EP2A 5 BEE 2	1200	・	60	△	7H	○	40

¹⁾ 2EP2A : 2,2-ビス(4-アクリロキシエチルキソエニル)プロパン
MMA : メタクリルモノマー
14EDA : ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの繰り返し単位は平均14個)
BEE : ベンゾインエチルエーテル

実施例3

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート70重量部, 2,2-ビス(4-アクリロキシエニル)プロパン10重量部, テトラヒドロフルフルルアクリレート20重量部, イソプロピルアルコール20重量部およびベンゾインイソブチルエーテル4重量部を攪拌混合し、得られた被覆材組成物を厚さ2mmのメタクリル樹脂キャスト成形板にパーコーターを用いて均一に塗布した。5分間放置した後被覆面より20cmはなれた両面から2KWの高圧水銀灯の紫外線を空气中で10秒間照射した。得られた結果を表Ⅱから明かなように架橋硬化被膜の膜厚が35μと厚くなると可撓性に劣ることが判る。

表Ⅱ

実験番号	架橋硬化被膜の膜厚	成形品の耐摩耗性	密着性	硬化被膜の可撓性(最大曲げ角度)
		鉛筆硬度	メタクリル樹脂キャスト	
1 (実験例)	8μ	8H	○	20~22°
2 (比較例)	35μ	8H	○	6~7°

実施例 4

ペンタエリスリトールテトラアクリレート 10 重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート 18 重量部、2,2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン 5 重量部、2-ヒドロキシプロピルアクリレート 7 重量部、n-ブチルアルコール 60 重量部およびベンゾインエチルエーテル 2 重量部からなる被覆材組成物に、表 IV に示す各種合成樹脂成形板を浸漬し、0.6cm/sec の速度で板を引き上げ被膜を形成させた。5 分間放置した後、空气中で 2 KW の高圧水銀灯を用いて両面 20 cm の距離から 10 秒間照射した。

架橋硬化被膜の形成された各種成形板の外観は良好でその他の被膜性能も表 IV に示す如く良好であつた。

実施例 5

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 15 重量部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート 45 重量部、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート 10 重量部、

2,2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン 5 重量部、テトラヒドロフルフリルアクリレート 25 重量部およびベンゾインプロピルエーテル 4 重量部を攪拌混合した液を A 液とし、インプロピルアルコール 80 重量部、トルエン 20 重量部を混合した液を B 液とする。A 液と B 液を表 V

表 IV

実施例番号	基材の種類	硬化被膜の平滑性	耐摩耗性		密着性
			耐摩耗度	スクラップ試験	
1 (実施例)	ポリカーボネート	○	7H	○	○
2 ()	ポリスチレン	○	7H	○	○
3 ()	ポリ塩化ビニル	○	6H	○	○
4 ()	AB	○	6H	○	○

に示したような割合に混合して、均一な被覆材組成物を得た。

これらの被覆材組成物中に厚さ 3 mm のメタクリル樹脂製キャスト成形板を浸漬した後、0.5cm/sec の速度でゆつくりと引き上げ成形板の表面に前記被覆材組成物の塗布被膜を形成せしめた。10 分後、これらに空气中で 2 KW の高圧水銀燈の紫外線を両面 20 cm の距離から 13 秒間照射して成形板の表面に架橋硬化被膜を形成させた。得られた成形品の各種性能を測定しその評価した結果を表 V に示した。

この結果から明らかな如く、浸漬塗布法は被覆材組成物の粘度調整により架橋硬化被膜の膜厚調節が比較的容易でかつ表面平滑性、均一性に非常に優れている。特に被覆材組成物の 20 〇

表 V

実施 番号	被覆材組成物 (重量部)		被覆材組成物 の粘度 (200)	単量体 含有率 (%)	硬化被膜 の性状	耐摩耗性		密着性 (最大伸げ力)	衝撃試験 5回後	
	A	B				耐摩耗度	伸縮率		耐摩耗度	伸縮率
1 (比較例)	1	99	16cps	215cps	0.5	H	△-X	45°以上	H	○
2 (実施例)	20	80	24	・	28	7H	○	40~43°	7H	○
3 (比較例)	30	70	30	・	32	・	○	36~38°	・	○
4 (比較例)	40	60	38	・	35	・	○	33~35°	・	○
5 (比較例)	50	50	53	・	37	・	○	31~34°	・	○
6 (比較例)	60	40	79	・	45	・	○	30~32°	・	○
7 (比較例)	70	30	131	・	67	・	○	23~25°	・	○
8 (比較例)	80	20	227	・	101	・	○	12~13°	・	○

※ 1 cps : センチポイズ

た。

得られた成形品の各種性能を測定しその評価した結果を表 VI に示した。

表 VI の結果から明らかな如く、本発明に使用する以外の有機溶剤を用いた場合には塗布被膜形成性、硬化被膜の外観が劣つたりして好ましくない。

実施例 7

表 VII に示すような被覆材組成物を調整し、これを厚さ 3 mm、半径 60 mm、高さ 50 mm の円錐状メタクリル樹脂射出成形品の外面にスプレー塗布し、塗布被膜の平均膜厚が約 20 μm 程度になるような被膜を形成させた。

付用昭 54-9/633(14)
での粘度が 15 センチポイズ以下の場合には膜厚も薄くかつ被膜の平滑性にも優れる他可撓性にも優れているが判る。しかし、実験番号 1 の如く架橋硬化被膜の膜厚が極度に小さい場合は、被膜の可撓性、密着性にはすぐれるが耐摩耗性が低下する。

実施例 6

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 7 重量部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート 20 重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート 5 重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 8 重量部およびベンゾインエチルエーテル 2 重量部の計 42 重量部の単量体と増感剤の混合物に対して表 VI に示すような種類の有機溶剤を 58 重量部添加混合して、均一な被覆材組成物を調整した。これらの組成物中に厚さ 2 mm のメタクリル樹脂製キヤスト板を浸漬し、ゆつくりと引き上げて成形板の表面に塗布被膜を形成させた。これらを実施例 5 と同様にして空気中で硬化して成形品の表面に架橋硬化被膜を形成させ

表 VI

実施 番号	使用した有機溶剤の種類と割合		塗布被膜の 形成性	硬化被膜の 性状(平滑性)	表面の耐摩耗性		密着性
	溶 剤	割合(%)			耐摩耗度	伸縮率	
1 (比較例)	エタノール	78.3	良好	○	8H	○	○
2 (比較例)	インプロピルアルコール	82.3	・	○	・	○	○
3 (比較例)	トルエン	110.6	・	○	7H	○	○
4 (比較例)	キシレン	132.4	・	○	・	○	○
5 (比較例)	エチルベンゼン	136.2	・	○	・	○	○
6 (比較例)	ジメチル	101.3	・	○	・	○	○
7 (比較例)	プロピルアルコール	99.1	・	○	・	○	○
8 (比較例)	エタノール	34.6	表面が水濡れが 付着し不透明	表面に被膜が 付着し不透明	8H	○	○
9 (比較例)	エタノール	250.3	・	表面が乳白色に白化 し外観不良	6H	△	△

これを空気雰囲気中30分間放置して、被覆面から25cmの距離から2kWの高圧水銀灯からの紫外線を20秒間照射して、該成形品の外面に平均膜厚約11μの架橋硬化被膜を形成させた。

得られた成形品外面の耐摩耗性、密着性および被膜の平滑性とも良好であつた。

実施例8

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート24重量部、2,2-ビス(4-アクリレキシプロピロキシフェニル)プロパン4重量部、テトラヒドロフルフリルアクリレート5重量部、2-ヒドロキシプロピルアクリレート2重量部、イソプロピルアルコール65重量部、ベンゾフェノン0.8重量部およびベンゾインイソブチルエーテル12重量部を攪拌混合して得られる被覆材組成物に3mm厚のポリカーボネート押出板を浸漬して0.6cm/secの引き上げ速度で板を引き上げ被膜を形成させた。10分後、これに2kWの高圧水銀灯の紫外線を両面15cmの距離から9秒間照射して架橋硬化さ

表 VI

実験番号	被覆材組成物(重量部)		耐摩耗性 鉛筆硬度	密着性 サマールサイクルテスト前後	硬化被膜の平滑性
	単量体(A)	有機溶剤(B)			
1 (実施例)	2p6A 10 2p5A 20 Epp2MA 10 BOA 10 BIPE 10	40 10 トリエ	8H	○	○

*1

Epp2MA : 2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン

BOA : エチルカルビトールアクリレート

2p6A : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

BIPE : ベンゾインイソブチルエーテル

せた。

得られた被膜の外観は非常に良好で、膜厚は3.5μ耐摩耗性は鉛筆硬度で5H、スチールウール擦傷テストでは傷はつかなかつた。密着性はサマールサイクルテスト前後において、剥離目を生じなかつた。

実施例9

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート5重量部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート12重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート6重量部、エトキシエチルアクリレート7重量部、エチルアルコール50重量部、キシレン20重量部およびベンゾフェノン1重量部およびベンゾインエチルエーテル1重量部を攪拌混合してなる被覆材組成物にポリアリルジグリコールカーボネート製レンズを5分間浸漬し、0.45cm/secの速度でゆつくり引き上げた。10分後、このレンズを両面20cmの距離から6kWの高圧水銀灯で10秒間照射した。得られたレンズの架橋硬化被膜の膜厚は3.4μであり、その耐摩

耗性は8Hを示し、スチールウール擦傷テストでは傷はつかなかつた。被膜の密着性もクロスカットセロテープテストで剥離する個所がなく、被膜の平滑性は鏡面で、光学製品として完全に使用に耐えるものであつた。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 井理士 吉 沢 敏 夫

